

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63298974  
PUBLICATION DATE : 06-12-88

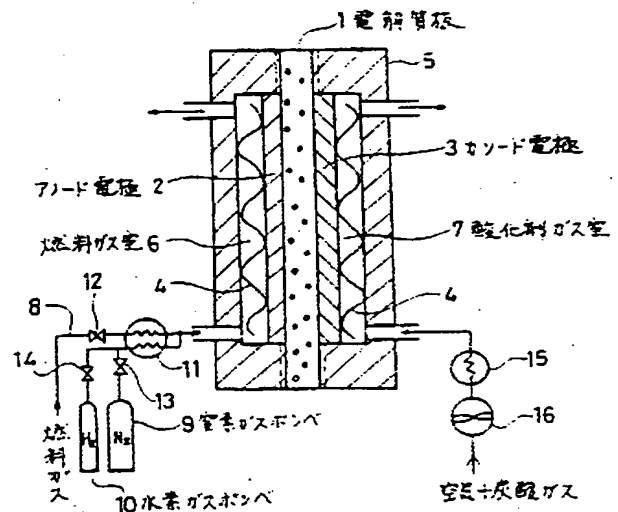
APPLICATION DATE : 28-05-87  
APPLICATION NUMBER : 62133007

APPLICANT : FUJI ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : NAKANISHI TSUNEO;

INT.CL. : H01M 8/04

TITLE : OPERATING METHOD FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent the deterioration of an anode by supplying a protection gas prepared by mixing a small quantity of hydrogen gas to inactive gas to the anode only when a cell is started or stopped except for normal operation.

CONSTITUTION: When a cell is started, a valve 12 is closed and valves 13, 14 are opened to supply a protection gas prepared by mixing hydrogen gas with nitrogen gas to a fuel gas chamber 6 after heating. A small amount of oxygen in a commercial inactive gas or oxygen in the air penetrated from the outside of the cell is reduced by hydrogen in the protection gas to prevent the oxidation of an anode 2. When the temperature of the cell is increased to a specified temperature, the valves 13, 14 are closed and the valve 12 is opened and fuel gas is supplied to the gas chamber 6 to perform power generation. When the cell is stopped, valves are switched in the same way as starting, and the protection gas is supplied. The oxidation of the anode is prevented and the performance and life of the cell are increased.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-298974

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月6日

H 01 M 8/04

S-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

発明の名称 熔融炭酸塩型燃料電池の運転方法

⑭ 特 願 昭62-133007

⑮ 出 願 昭62(1987)5月28日

発明者 仲 西 恒 雄 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

出願人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

代理人 弁理士 山口 巖

#### 明 細 書

1. 発明の名称 熔融炭酸塩型燃料電池の運転方法

2. 特許請求の範囲

1) 炭酸塩を保持した電解質板を挟んでその両側にアノード電極、カソード電極を配し、アノード電極側に水素ガスを含む燃料ガス、カソード電極側に空気と炭酸ガスを混合した酸化剤ガスを供給して発電を行う熔融炭酸塩型燃料電池に対し、定常運転時以外の起動および休止時にアノード電極側へ不活性ガスに少量の水素ガスを混合した保護ガスを供給し続けることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池の運転方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の運転方法において、保護ガスの不活性ガスに対する水素ガスの混合割合が0.5～2.0%であることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池の運転方法。

3) 特許請求の範囲第1項記載の運転方法において、不活性ガスが商業用の窒素、アルゴン、ヘリウムガス単独、ないしその混合ガスのいずれかであることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池の運転方

法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、電極劣化防止、電池特性の向上を目的とした熔融炭酸塩型燃料電池の運転方法に関する。

(従来の技術)

周知のように熔融炭酸塩型燃料電池は炭酸リチウム、炭酸カリウム等の炭酸塩を含浸保持した電解質板を挟んでその両側に多孔質のアノード電極、カソード電極を配し、炭酸塩が熔融状態になる温度、例えば600～700℃の高温でアノード電極側に石炭ガス、天然ガス等の水素ガスを含む燃料ガスを、カソード電極側に空気、炭酸ガスを混合した酸化剤ガスを供給することにより発電を行うものである。

ここで電解質板にはリチウムアルミネート等の炭酸塩と反応しない微細なセラミック粉末で多孔質な薄板を作り、ここに炭酸塩を溶融して含浸保持させたものであり、多孔質板の微細な気孔の毛

細管力によって炭酸塩を保持させる。一方、アノード電極としては一般にニッケル合金の多孔質焼結板が、またカソード電極には酸化ニッケルの多孔質焼結板が採用されている。また多孔質板で作られたアノード、カソード電極はその気孔径を電解質板の気孔径よりも大きくして電解質板から電極側への電解質の吸出し移行をできるだけ抑え、これにより燃料ガスと酸化剤ガスとのクロスオーバー、電解質板のオーミック抵抗の上昇を防ぐように配慮している。この場合に通常は気孔径が平均的に1~2桁異なるように選定されている。しかもアノード電極材料であるニッケル合金は炭酸塩に対する濡れ性が低い性質を有しており、このことも電解質板からアノード電極への電解質の移動防止に寄与している。

ところでかかる構成に成る溶融炭酸塩型燃料電池では、燃料ガスを供給し続けて発電を行う運転時は問題となることがないが、燃料ガスの供給を停止する電池の起動時、休止時にはアノード電極が酸化作用を受ける問題がある。すなわち発電中

はアノード電極へ水素ガスを多量に含む燃料ガスが供給されるのでアノード電極に対する酸化ポテンシャルが低い。これに対して燃料ガスの供給が停止状態にある電池の起動時、休止時等では、電池のガスシール構造の不完全なこともあって外部より燃料ガス室へ微量ながら空気が侵入するために、アノード電極に対する酸化ポテンシャルが高くなって電極が酸化を受け易くなる。

しかもニッケル合金のアノード電極は酸化を受けると炭酸塩に対する濡れ性が高まるようになる性質があるため、電解質が電解質板よりアノード電極へ容易に吸い出されて移動するようになるし、また電解質が電解質板からアノード電極側に移動するようになると電解質板内に保持される電解質の総保持量が減少し、この結果として先記のような反応ガスのクロスオーバー、電解質板のオーミック抵抗の上昇が生じて電池特性の低下を引き起こす。

そこで従来では、前記したアノード電極を酸化から保護する対策として、発電を行う定常運転時

以外の起動、休止時にアノード電極側に窒素等の不活性な保護ガスを流し続けるような運転方法が行われている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで前記のようにアノード電極に対し発電運転時以外の期間中に窒素ガス等の不活性ガスを供給する方法によれば理論的にはアノード電極の酸化防止が可能であるが、実際には運転、停止の繰り返しにより次第にアノード電極の酸化が進行するようになることが認められている。

すなわち、市販されている商業用の不活性ガスには数十ppm程度の微量な酸素を含んでいるのが普通であり、この微量な酸素でも高温条件の下ではニッケル合金製のアノード電極が酸化を受けるようになる。かかる点、ニッケルは酸化自由エネルギーと酸素分圧との関係から、温度条件650℃ではニッケルは酸素分圧 $10^{-14}$  atmで酸化して酸化ニッケルが生成することが知られている。これに対し商業用として市販されている不活性ガスは通常 $10^{-4}$  atm程度の酸素分圧があるので明らかに

アノード電極が酸化を受けることになる。

なお、かかる点に付いて発明者は実際に起こるアノード電極の酸化の程度、および酸化に伴う電池内部でのガスのクロスオーバーを定量的に確かめるために次の試験を行った。

(試験1)

まずNi-8Co合金、厚さ1mm、気孔率75%のアノード電極と、板厚が1.7mmの電解質板に炭酸リチウム：炭酸カリウム=62mol%：38mol%の炭酸塩を含浸させた電解質板と、酸化ニッケル型のカソード電極とを組合せて電解質有効面積200cm<sup>2</sup>の単位セルを組立て、この単位セルを試験試料に電池の運転温度：650℃、起動時間：13時間を試験条件に選び、アノード電極側の燃料ガス室へ純度99.99%の商業用窒素ガスを1ℓ/minの割合で供給し続けた後に、単位セル内でのガスのクロスオーバー量(アノードとカソードとの間の圧力差200mm水柱)を調べた。別に前記の単位セルに対し同じ温度、時間の試験条件で商業用窒素ガスを30ℓ/minの割合で流し続けた後に、アノード

電極を取出してその酸化による重量増加割合を調べた。これらの試験結果によれば、ガスのクロスオーバー量は $0.1 \text{ ml} / \text{min}$ であったが、アノード電極の酸化による重量増加割合は $0.0104\%$ であり、明らかに商業用不活性ガスではガス中に混在している微量な酸素によりアノード電極が酸化を受けることが確かめられた。

#### (試験2)

また前記の試験1とは別に、実験でのガスシール構造の不完全さに起因する空気の侵入を想定し、保護ガスとして商業用窒素ガスに $1\%$ の酸素の加えた混合ガスを前記試験1と同じ試験条件でアノード電極側の燃料ガス室に流し続けて試験を行った。この試験結果によれば、酸化によるアノード電極の重量増加割合は $1.628\%$ にも増え、かつガスのクロスオーバー量も $20 \text{ ml} / \text{min}$ に達することが認められた。

なお上記のようなアノード電極の酸化を防止するには、電池の起動、休止時に流す保護ガスとして純度のより高い不活性ガスを使用すれば酸化

防止が期待できるが、このような純粋な不活性ガスを使用することは入手性、経済性の面で問題があるし、仮に純粋な不活性ガスを採用したとしても燃料電池の構造面からガスシールが不完全であると外部からの空気侵入があるのため、このままではアノード電極の酸化を完全に防止することは実用的に不可能に近い。

この発明は上記の点にかんがみ成されたものであり、その目的は発電運転時を除く燃料電池の起動、停止時に保護ガスとしてアノード電極へ供給する商業用不活性ガスに含まれている微量な酸素、ないしはこの期間に電池シール構造の不完全さから侵入する微量な空気等によって受けるアノード電極の酸化を確実に防止して電極の保護を図れるようにした溶融炭酸塩型燃料電池の運転方法を提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するために、この発明によれば、定常運転時以外の起動および休止時にアノード電極側へ不活性ガスに少量の水素ガスを混合し

た保護ガスを供給し続けるようにしたものである。

#### (作用)

上記において、保護ガスの不活性ガスとしては商業用の窒素、アルゴン、ヘリウムガス、ないしこれらの混合ガスを用い、かつ保護ガスの不活性ガスに対する水素ガスの混合割合は爆鳴気の形成限界等を考慮の上で $0.5 \sim 2.0\%$ に選定されている。かかる保護ガスを燃料電池の起動、休止時にアノード電極側に供給し続けることにより、商業用不活性ガス中に混在している微量な酸素、あるいはこの期間中に電池のガスシール部を透過して外部から侵入した空気中の酸素は保護ガスに加えた水素で還元され、水となって速やかに電池外に排出される。これによりアノード電極を酸化から完全に保護することができ、併せて電池内部でのガスのクロスオーバー、電極の劣化を抑えて電池の特性向上、長寿命化が得られる。

#### (実施例)

第1図はこの発明の実施例による燃料電池の運転チャート、第2図は溶融炭酸塩型燃料電池の構

造、並びに燃料電池へのガス供給系統図を示す。

まず第2図において、1は炭酸塩を保持した電解質板、2はニッケル合金の多孔質板で作られたアノード電極、3は酸化ニッケルの多孔質板で作られたカソード電極、4は電極支持板を兼ねた集電板、5は電池枠であり、電池枠内にはアノード電極側に燃料ガス室6が、カソード電極側には酸化剤ガス室7が形成されている。一方、前記燃料ガス室6には石炭ガス化プラント等に通じる燃料ガス供給ライン8とともに、商業用窒素ガスを封入した窒素ガスボンベ9、および水素ガスボンベ10が予熱器11、流量制御弁12、13、14を介して接続されている。なお酸化剤ガス室7には予熱器15、ブロー16を介して空気と炭酸ガスとの混合ガスが供給される。

かかるガス供給系統で、第1図のようにまず電池の起動時には電池昇温過程から発電に移行するまでの期間に、第2図に示した弁12を開、弁13、14を開いて燃料ガス室6へ窒素ガスとこれに混合割合 $0.5 \sim 2.0\%$ の水素ガスを混合した保護ガス

を加温した状態で供給する。なお水素ガスの混合割合を前記のように規定したのは、商業用不活性ガス中に混在している酸素量、ないしは電池のガスシールを透過して外部より侵入する空気中の酸素量を想定してこれら酸素を還元できる充分な量であること、および水素を含む保護ガスが万一に周囲の空气中に漏れ出た場合でも爆鳴気を形成して爆発することのないような安全率を考慮して定めた実用的な値である。

一方、前記のように保護ガスを供給しながら電池本体を加温し、ここで電池本体が規定の運転温度に昇温するようになると、次に弁13、14を開、弁12を開に切換えて燃料ガス室6へ燃料ガスを供給して発電に移行する。また発電を停止する場合は、発電停止とともに前記した弁11、12を起動時と同じように切換えて燃料ガス室6への供給ガスを燃料ガスから保護ガスに切替え、かつ休止期間中はこの保護ガスを流し続ける。

なお図示実施例では、保護ガスに加える水素を別に用意した水素ガスポンプ10より供給する方式

を述べたが、水素ガスポンプ10の代わりに燃料ガス供給ライン8の供給ガス量を微量に流量制御し、水素を多く含む燃料ガスを不活性ガスに加えた混合ガスを保護ガスとして使用することも可能である。

また前記運転方法によるアノード電極に対する保護効果を確認するために、本発明者は先記した試験1、2と同様な単位セルを用い、起動試験の期間中に保護ガスとして純度が99.99%の商業用窒素ガスに1%の酸素と0.5%の水素を加えた混合ガス供給し続けた後に、ガスのクロスオーバー量、アノード電極の酸化による重量増加割合を調べた。この試験結果によれば、ガスのクロスオーバー量は $0\text{ ml} / \text{分}$ （圧力差 $200\text{ mm}$ 水柱）、酸化によるアノード電極の重量増加割合は $-0.0086\%$ となる結果が得られた。なお重量増加割合がマイナスを示したのはアノード電極の表面に僅かに存在していた酸化物が水素によって還元された結果である。この試験結果を先記した試験1、2と較べると、明らかにアノード電極の酸化が阻止され、

かつガスのクロスオーバーでも改善効果のあることが確認された。

なお保護ガスに用いる不活性ガスとして実施例の商業用窒素ガスの他に商業用アルゴン、ヘリウムガス、およびこれらガスの混合ガスを用いた場合も同様な効果が得られる。

（発明の効果）

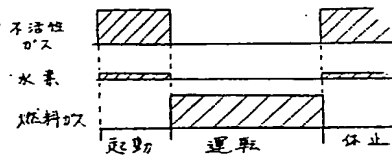
以上述べたようにこの発明によれば、定常運転時以外の起動および休止時にアノード電極側へ不活性ガスに少量の水素ガスを混合した保護ガスを供給し続けることにより、保護ガスとして使用する商業用不活性ガス中に含まれている微量な酸素、あるいはガスシール構造の不完全さから外部より侵入する空気中の酸素を保護ガスに加えた水素で還元してニッケル合金であるアノード電極の酸化を確実に防止することができ、これによりアノード電極劣化、電解質板からアノード電解質への電解質の吸出し移動、ガスクロスオーバーを改善して電池特性の向上、長寿命化を図ることができる。

4. 図面の簡単な説明

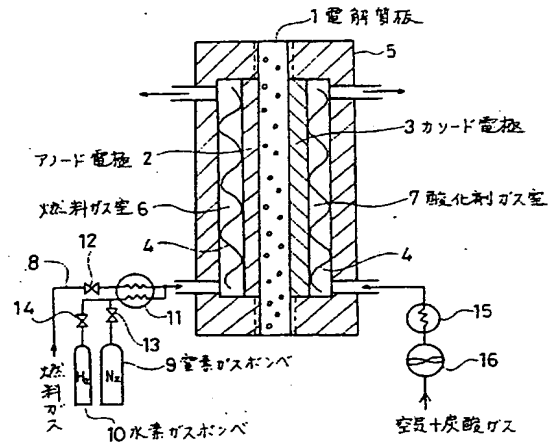
第1図は本発明の運転方法を示す運転チャート、第2図は第1図の運転方法を実施するための燃料電池のガス供給系統図である。図において、

1：電解質板、2：アノード電極、3：カソード電極、5：電池枠、6：燃料ガス室、7：酸化剤ガス室、8：燃料ガス供給ライン、9：窒素ガスポンプ、10：水素ガスポンプ。

代理人 井口 山 口 巖



第 1 図



第 2 図

THIS PAGE BLANK (USP 10)